

中华人民共和国卫生行业标准

尿中铅的双硫腈分光光度测定方法

WS/T 17—1996

Urine—Determination of lead—Spectrophotometric
method-diphenylthiocarbazone method

1 主题内容与适用范围

本标准规定了尿中铅的双硫腈分光光度测定方法。本法最低检测浓度为 0.012 mg/L。
本标准适用于接触铅工人尿中铅浓度的测定。

2 原理

尿样经混合消化液-钼的催化氧化,有机质被迅速破坏,使铅呈离子态,然后在 pH8.5~11.0 与双硫腈反应,生成可溶于三氯甲烷的红色络合物,于波长 510 nm 处比色定量。

3 仪器

3.1 分光光度计,10 mm 比色杯。

3.2 锥形瓶,250 mL。

3.3 锥形分液漏斗,60 mL。

3.4 定量加液器,10 mL。

3.5 电热板(或其他热源)。

3.6 抽液装置。

3.7 聚乙烯瓶,200 mL。

3.8 尿比重计。

4 试剂

本标准所用试剂除另有注明者外,均为分析纯级。

4.1 实验用水:为去离子水,或全玻璃蒸馏器重蒸水,或薄膜超滤水。

4.2 硝酸, $\rho_{20}=1.42$ g/mL,优级纯。

4.3 高氯酸, $\rho_{20}=1.67$ g/mL,优级纯。

4.4 硫酸, $\rho_{20}=1.84$ g/mL。

4.5 氨水, $\rho_{20}=0.90$ g/mL,优级纯。

4.6 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 溶液,5 g/L。

4.7 无水亚硫酸钠。

4.8 柠檬酸三铵。

4.9 氰化钾溶液,100 g/L。

4.10 三氯甲烷。

4.11 混合消化液,将硝酸(4.2),高氯酸(4.3),硫酸(4.4)和钼酸铵溶液(4.6),按 10+2+1+1 比例混

合。

4.12 硝酸溶液,1%(V/V)。

4.13 酚红指示剂,0.4 g/L。

4.14 缓冲液,在1 000 mL水溶液中含有10 g无水亚硫酸钠(或用50 mL浓度为200 g/L的溶液),250 g柠檬酸三铵,300 mL氨水(4.5)和100 mL氰化钾溶液[(4.9),如若长时间放置,氰化钾可不必配入,在分析样品时另加1 mL氰化钾溶液(4.9)]。

4.15 双硫脲三氯甲烷溶液

4.15.1 储备液,0.160 g/L,称取经纯化的双硫脲固体(避光保存期一年)0.016 0 g,以三氯甲烷溶解,然后在100 mL棕色容量瓶中加三氯甲烷至刻度。于冰箱中保存,至少可使用2个月。

4.15.2 应用液,0.016 0 g/L,使用时,将储备液(4.15.1)用三氯甲烷稀释10倍(此时,如用510 nm波长,10 mm比色杯,以三氯甲烷为参比液,测得其透光度约为40%),置棕色瓶于冰箱中,可保存一周以上。

4.16 洗除液,1 000 mL水溶液中含有20 g无水亚硫酸钠(或用100 mL浓度为200 g/L的溶液),60 mL氰化钾溶液(4.9),150 mL氨水(4.5)。

4.17 铅标准溶液,称取105℃下烘干至恒重的硝酸铅(优级纯)0.159 8 g于烧杯中,用少量水溶解,定量移入100 mL容量瓶中,加1 mL硝酸(4.2),用水稀释至刻度。此溶液1 mL=1.0 mg Pb。使用时,以1%硝酸溶液(4.12)逐级稀释成1 mL=2.0 μg Pb。

4.18 质控样,用标准尿样、加标的模拟尿、接触者混合尿或加标的正常人混合尿作质控样。

5 采样、运输和贮存

收集一次尿样至少50 mL于聚乙烯瓶中,常温下带回实验室,测定比重。如不立即分析,置冰箱(4℃)中可存放两周[亦可按尿体积1%加入硝酸(4.2)防腐]。分析前尿样须充分摇匀。

6 分析步骤

6.1 样品处理

取尿样(5)25 mL置于锥形瓶中(3.2),同时取25 mL水作试剂空白,各加7 mL混合消化液(4.11),混匀,在电热板(或其他热源)上消化至无色透明(或有黄白色沉淀物),取下稍冷,趁温热时,加入20 mL硝酸溶液(4.12),摇匀后,移入60 mL锥形分液漏斗中(3.3)。

6.2 标准曲线的绘制

6.2.1 取7只60 mL分液漏斗,按下表配制标准管。

铅标准管的配制

管 号	0	1	2	3	4	5	6
铅标准溶液(4.17),mL	0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	7.5
硝酸溶液(4.12),mL	5	5	5	5	5	5	5
铅的含量,μg	0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0	15.0

6.2.2 各漏斗中加入1滴酚红指示剂(4.13),滴加氨水(4.5)至溶液呈红色。然后加入10 mL缓冲液(4.14),摇匀,冷却后加5 mL双硫脲三氯甲烷应用液(4.15.2),摇100次,分层,抽弃水相,再加入10 mL洗除液(4.16),摇50次,分层后抽弃水相,重复洗涤一次。将三氯甲烷层经脱脂棉过滤到10 mm比色杯中,于510 nm下以三氯甲烷作参比,测量吸光度。

6.2.3 以铅含量为横坐标,吸光度值(扣除试剂空白)为纵坐标,绘制标准曲线。

6.3 样品测定

取预处理后的样品溶液(6.1)按6.2.2条操作,由测得的吸光度值,在标准曲线上查出样品溶液中

铅含量。在测定前后及每测 10 个样品后,测定一次质控样。

7 计算

7.1 按式(1)计算尿样换算成标准比重(1.020)下的浓度校正系数(k)。

$$k = \frac{1.020 - 1.000}{\text{实测比重} - 1.000} \dots\dots\dots (1)$$

7.2 按式(2)计算尿中铅的浓度。

$$X = (m/V) \cdot k \dots\dots\dots (2)$$

式中: X ——尿中铅的浓度,mg/L;

m ——由标准曲线上查出的铅含量, μg ;

V ——分析时所取尿样体积,mL。

8 说明

8.1 本法的检测下限,取 25 mL 尿样时为 0.012 mg/L,线性范围 0~0.600 mg/L;精密度:当尿铅浓度 0.080~0.600 mg/L 时, $CV=1.4\%\sim 4.1\%$ ($n=6$);准确度:当加标量 1.4~5.0 $\mu\text{g Pb}$ 时,其加标回收率为 93.4%~101.7% (本底尿铅浓度范围 1.60~3.93 mg/L, $n=6$);并对国家一级尿标样(定值为 0.112 ± 0.009 mg/L Pb)而言为 104%。

8.2 尿样的采集时间不限,但采样时,须避免现场环境,工作服和接触部位等可能产生的铅尘污染。

8.3 玻璃仪器与塑料容器均用 10%(V/V)硝酸浸泡过夜,最后用水冲洗后使用,新的或久置不用的器皿需用 50%(V/V)硝酸浸泡一周,冲洗干净后再用。

8.4 双硫腙试剂应作质量鉴定,具体方法见附录 A。

8.5 其他试剂的质量也需经过鉴定,具体方法见附录 A。

8.6 加入 10 mL 缓冲液至消化后的样品液中,能保证 pH 在 8.5~11.0 之间,所以 6.2.2 条中省去加酚红指示剂和滴加氨水操作步骤,对分析结果无影响。

8.7 共存物的影响,在 1 L 尿样中,Zn,Al,As,Cr,Sn,Se,Cu,Cd,Ni,Mn,V,Hg,Mg,Tl,Fe 相应不超过 12.0,8.0,2.4,1.0,1.0,1.0,0.60,0.32,0.24,0.20,0.20,0.10,400,0.40,20.0 mg,均不干扰测定。

8.8 标准系列经消化或不经消化操作,所绘制的标准曲线,其结果是一致的,所以绘制标准曲线可不经消化操作直接进行。

8.9 质控样用标准尿样或加标的模拟尿时,可考察准确度及精密度。用接触者尿或加标的正常人尿时可考察精密度。但人尿不易久存。模拟尿只含人尿中大量成分。

附 录 A
所用试剂的质量鉴定方法
(参考件)

A1 双硫脲的质量鉴定方法

将 0.016 0 g/L 双硫脲三氯甲烷溶液用三氯甲烷稀释 1 倍,置冰箱中一天后不褪色,表明合格。

A2 其他试剂的质量鉴定方法

所用的试剂(除 8.4 外)可根据空白试验结果,决定是否需要作去铅处理,如空白试验的吸光度值明显高于 0.02,可对下述溶液逐一进行检查:在下述溶液加好后,均加入 1 滴酚红指示剂,显红色,再加入 5 mL 0.016 0 g/L 双硫脲三氯甲烷溶液,摇数十次,三氯甲烷层应仍显绿色,则证明试剂无铅。

A2.1 缓冲液(不可含氰化钾)10 mL。

A2.2 氰化钾(100 g/L)2 mL+缓冲液 10 mL。

A2.3 钼酸铵溶液(5 g/L)1 mL+氰化钾溶液 1 mL+缓冲液 10 mL。

附加说明:

本标准由卫生部卫生监督司提出。

本标准由上海市劳动卫生职业病防治研究所负责起草。

本标准主要起草人唐春元。

本标准由卫生部委托技术归口单位中国预防医学科学院劳动卫生职业病研究所负责解释。